



1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09087231 A

(43) Date of publication of application: 31.03.1997

(51) Int. Cl. C07C 69/40  
C07C 67/10

(21) Application number: 07241099  
(22) Date of filing: 20.09.1995

(71) Applicant: KAO CORP  
(72) Inventor: YOKOMICHI HIDEKI  
NAGUMO HIROSHI  
OKISAKA KOUICHI  
NISHIDE TSUTOMU  
TOKUNAGA TATSUYA

(54) **PRODUCTION OF MONOGLYCERIDE OF  
ORGANIC ACID CONTAINING A REDUCED  
AMOUNT OF FREE ORGANIC ACID**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an organic acid monoglyceride of reduced free organic acid content useful as an emulsifier for beverage and the like and a quality improver for food products by esterifying an organic acid with a monoglyceride, while keeping the water content of the reaction system lower than a specific level by dehydration under reduced pressure.

**SOLUTION:** In the esterification reaction between (A)

an organic acid and (B) a monoglyceride, or when an organic acid ester is prepared from the component A, (C) fatty acid and (D) glycerol, the water content in the reaction system is controlled lower than 0.1wt.%, preferably lower than 0.05wt.% to reduce the free organic acid lower than 1.5wt.%, preferably lower than 1.0wt.% to prepare the objective organic acid monoglyceride. The water content is most simply adjusted by setting the temperature conditions of 110-200°C under reduced pressure, additionally blowing steam or an inert gas into the system to remove unreacting organic acid or organic acid anhydride.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87231

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/40 67/10			C 0 7 C 69/40 67/10	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-241099

(22) 出願日 平成7年(1995)9月20日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 横道 秀季

茨城県鹿島郡神栖町東深芝20 花王株式会社  
社研究所内

(72) 発明者 南雲 博

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 沖坂 浩一

茨城県鹿島郡神栖町東深芝20 花王株式会  
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遊離の有機酸が低減した有機酸モノグリセリドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 工業的に、安価または簡便な方法にて有機酸モノグリセリドを含むエステル化合物中の(遊離の)有機酸を除去する。

【解決手段】 有機酸とモノグリセリドをエステル化反応させる際、あるいは有機酸と脂肪酸とグリセリンより有機酸のエステル化物を製造する際、反応系中の水分を0.1重量%以下に調節し反応を行い、反応生成物中に含まれる遊離の有機酸の量を1.5重量%以下に低減する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機酸とモノグリセリドをエステル化反応させる際、あるいは有機酸と脂肪酸とグリセリンより有機酸のエステル化物を製造する際、反応系中の水分を0.1重量%以下に調節し反応を行い、反応生成物中に含まれる遊離の有機酸の量を1.5重量%以下に低減することを特徴とする有機酸モノグリセリドの製造方法。

【請求項2】 有機酸とモノグリセリドをエステル化反応させ、あるいは有機酸と脂肪酸とグリセリンより有機酸のエステル化物を製造し、次いで減圧下で110℃～200℃の温度条件下で、未反応の有機酸または無水有機酸化合物を除去し、反応生成物中に含まれる遊離の有機酸の量を1.5重量%以下に低減することを特徴とする有機酸モノグリセリドの製造方法。

【請求項3】 有機酸とモノグリセリドをエステル化反応させ、あるいは有機酸と脂肪酸とグリセリンより有機酸のエステル化物を製造し、次いで減圧下で110℃～200℃の温度条件下で、水蒸気または不活性化ガスを吹き込みながら未反応の有機酸または無水有機酸化合物を除去し、反応生成物中に含まれる遊離の有機酸の量を1.5重量%以下に低減することを特徴とする有機酸モノグリセリドの製造方法。

【請求項4】 有機酸とモノグリセリドをエステル化反応させ、あるいは有機酸と脂肪酸とグリセリンより有機酸のエステル化物を製造し、次いで反応生成物を水中に分散するか、有機溶剤に溶解後水中に分散もしくは乳化させ、水中に遊離の有機酸を分配し、反応生成物中に含まれる遊離の有機酸の量を1.5重量%以下に低減することを特徴とする有機酸モノグリセリドの製造方法。

【請求項5】 有機酸が、コハク酸であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項記載の有機酸モノグリセリドの製造方法。

【請求項6】 請求項1～5の何れか1項記載の方法により製造された有機酸モノグリセリド及びその誘導体を主成分とする乳化剤または食品品質改良剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機酸モノグリセリドを含むエステル化合物中の遊離の有機酸を低減する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 有機酸モノグリセリドを含むエステル化合物は、一般に有機酸とモノグリセリドをエステル化反応させるか、あるいは有機酸と脂肪酸とグリセリンより有機酸のエステル化物を得る方法で製造されており、食品添加物として認可され、多くの乳化物や、製パン時に利用される品質改良剤乳化剤として、またショートニング等に利用されている。しかし、このような有機酸モノグリセリドは、風味に酸味、渋味を有し、用途また添加量に制限が生じるな

どの問題点がある。特に、コーヒー飲料の乳化剤として用いた場合の酸味の発現や、油自体に溶解した場合の酸味の発現などが問題となり易い。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、有機酸モノグリセリドの風味の低下原因成分を分析した結果、反応生成物中に含まれる（遊離の）有機酸が主な原因であることが分かった。即ち、反応原料としての脂肪酸モノグリセリド中には水分は数重量%含有されるが、反応前に100℃近辺で溶解を行なうため、ほとんど水分は1重量%以下になると考えられてきた。実際、そのような低水分下で反応した遊離の有機酸量には差がないと考えられ殆ど検討が行なわれなかった。しかし、減圧脱水により、反応系の水分0.1重量%以下にすることで、反応後の遊離の有機酸量を更に低減できることが明らかとなり、風味の良い（酸味、渋味の低減された）有機酸モノグリセリド組成物が得られることを明らかにし、本発明者らは工業的に、安価または簡便な方法にて（遊離の）有機酸を除去する方法を検討し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、有機酸とモノグリセリドをエステル化反応させる際、あるいは有機酸と脂肪酸とグリセリンより有機酸のエステル化物を製造する際、反応系中の水分を0.1重量%以下（好ましくは0.05重量%以下）に調節し反応を行い、反応生成物中に含まれる（遊離の）有機酸の量を1.5重量%以下（好ましくは1.0重量%以下）に低減することを特徴とする有機酸モノグリセリドの製造方法、有機酸とモノグリセリドをエステル化反応させ、あるいは有機酸と脂肪酸とグリセリンより有機酸のエステル化物を製造し、次いで減圧下で110℃～200℃の温度条件下で、未反応の有機酸または無水有機酸化合物を除去し、反応生成物中に含まれる遊離の有機酸の量を1.5重量%以下に低減することを特徴とする有機酸モノグリセリドの製造方法、有機酸とモノグリセリドをエステル化反応させ、あるいは有機酸と脂肪酸とグリセリンより有機酸のエステル化物を製造し、次いで減圧下で110℃～200℃の温度条件下で、水蒸気または不活性化ガスを吹き込みながら未反応の有機酸または無水有機酸化合物を除去し、反応生成物中に含まれる遊離の有機酸の量を1.5重量%以下に低減することを特徴とする有機酸モノグリセリドの製造方法、有機酸とモノグリセリドをエステル化反応させ、あるいは有機酸と脂肪酸とグリセリンより有機酸のエステル化物を製造し、次いで反応生成物を水中に分散するか、有機溶剤に溶解後水中に分散もしくは乳化させ、水中に遊離の有機酸を分配し、反応生成物中に含まれる遊離の有機酸の量を1.5重量%以下に低減することを特徴とする有機酸モノグリセリドの製造方法である。本発明においては、上記4種の方法を適宜組み合わせることも可能である。また、本発明において有機酸モノグリセリドとは、有機酸とモノグリセリドの過剰な反応により生ずる高分子化した誘導体も含

むものである。

#### 【0004】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。有機酸モノグリセリドの製造方法としては、有機酸の酸無水物とモノグリセリドから縮合反応を行なうのが一般的であり、その反応装置を用いて、減圧下、（遊離の）有機酸を除去、または減圧下、水蒸気または不活性化ガスを吹き込み（遊離の）有機酸を除去する方法が最も簡便であると考えられる。本発明においては、有機酸の酸無水物とモノグリセリドの縮合反応を行なうが、その際の有機酸の酸無水物／モノグリセリドの反応モル比については、そのモル比が小さい即ちモノグリセリドに対し有機酸の酸無水物が少なければ、縮合反応後の

（遊離の）有機酸量は少なくなるが、目的とする有機酸モノグリセリドの純度が下がってしまう。一方、モル比を大きくする即ちモノグリセリドに対し有機酸の酸無水物が多ければ、未反応の有機酸が多量に残ることから好ましくない。このことから、有機酸の酸無水物／モノグリセリドの反応モル比は、 $0.7/1 \sim 1.1/1$ が好ましく、 $0.85/1 \sim 1.05/1$ がより好ましい。本発明においては、減圧下の加熱条件を $110 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ で行なうことが好ましい。また減圧度は、より低い方が効率も良く、処理時間も短時間となるが、装置的な問題も含めると、 $50\text{torr}$ 以下、より好ましくは $30\text{torr}$ 以下、更に好ましくは、 $5\text{torr}$ 以下が好ましい。勿論、薄膜式の脱臭器などを用いても良好な結果が得られる。本発明で言う有機酸モノグリセリドの有機酸の例としては、クエン酸、コハク酸、酒石酸、及びジアセチル酒石酸が挙げられ、特にコハク酸について有効である。また、モノグリセリドとの脂肪酸としては、炭素数 $2 \sim 24$ のものであり、特に、一般的に用いられる炭素数 $12 \sim 24$ のものを言う。

【0005】また、水洗方法としては、反応後の有機酸モノグリセリドが固体である場合は、粉碎し、水洗（好ましくは自重の5倍量以上の水で）を行なうことが最も簡便であるが、水洗時の温度は、有機酸が溶解しない温度まで高める方が効率がよい。また、有機酸モノグリセリドが液体または粘稠な物質の場合は、そのまま、水洗を行なう方法も可能であるが、乳化しやすいことからヘキサンなどの（水不溶性の）有機溶媒に溶解した後、水洗を行うことが好ましい。その場合の有機酸モノグリセリドは、有機溶剤に $10 \sim 70$ 重量%、特に好ましくは、 $20 \sim 40$ 重量%の量で行なうことができる。

【0006】このようにして得られた有機酸モノグリセリド組成物の用途としては、飲料、マーガリン、スプレッド、バタークリーム、ホイップクリーム、アイスクリーム唐のO/WまたはW/O乳化物の乳化剤、またパン、麺類、スパゲッティ、ケーキ唐の蛋白質、澱粉を主体とした食品の物性及び食感改良材、ショートニング、油脂に消泡効果、離型効果を付与する乳化剤などがあ

る。上記有機酸モノグリセリド組成物の上記食品への使用については、組成物をそのまま使用してもよいが、澱粉、蛋白質、セルロース等の他の粉体と混合して、分散性、作業性を向上した製剤化したものも使用できる。また、ショートニングや油に分散または溶解した形態のものも使用できる。

#### 【0007】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 10 実施例1

モノグリセリド（花王（株）製、商品名；T-95） $1000\text{g}$ を $80^\circ\text{C}$ で加熱溶解し、 $5\text{Torr}$ の減圧下で2時間脱水処理を行い、水分量 $0.07$ 重量%に調節した。次に無水コハク酸（新日本理化（株）製、商品名；リカシッドSA）を $252\text{g}$ 添加し、 $80^\circ\text{C}$ から $10^\circ\text{C}/\text{時間}$ で $110^\circ\text{C}$ まで昇温し、エステル化反応を終了し、本発明のコハク酸モノグリセリド組成物を得た。分析の結果、（遊離の）コハク酸の量は $1.3$ 重量%であった。尚、（遊離の）コハク酸の量は、以下の方法により測定したものである。

20 【0008】〔（遊離の）コハク酸量の測定方法〕サンプルをトルエンに溶かし（必要な場合は加温）、分液ロートに移し、蒸留水を加え、遊離のコハク酸を抽出（乳化する場合は加熱により乳化を破壊）し、この抽出操作を2回繰り返した。また、空試験としてサンプルを添加せずに同様の抽出操作を行った。抽出液をフェノールフタレインを指示薬とし、予めコハク酸で標定を行って力価を算出した $1/50$ 規定の水酸化ナトリウムで滴定を行い、（遊離の）コハク酸量を算出した。

#### 【0009】実施例2

30 モノグリセリド（花王（株）製、商品名；O-95R） $1000\text{g}$ を $80^\circ\text{C}$ で加熱溶解し、 $10\text{Torr}$ の減圧下で2時間脱水処理を行い、水分量 $0.02$ 重量%に調節した。次に無水コハク酸（新日本理化（株）製、商品名；リカシッドSA）を $280\text{g}$ 添加し、 $80^\circ\text{C}$ から $10^\circ\text{C}/\text{時間}$ で $120^\circ\text{C}$ まで昇温し、エステル化反応を終了した。得られたコハク酸モノグリセリド組成物について、 $150^\circ\text{C}$ 、 $5\text{Torr}$ 、水蒸気量 $1$ 重量%/時間（対コハク酸モノグリセリド）の条件で3時間水蒸気脱臭を行い、本発明のコハク酸モノグリセリド組成物を得た。分析の結果、（遊離の）コハク酸の量は $0.6$ 重量%であった。

#### 【0010】実施例3

40 モノグリセリド（花王（株）製、商品名；T-95） $1000\text{g}$ を $80^\circ\text{C}$ で加熱溶解し、 $10\text{Torr}$ の減圧下で3時間脱水処理を行い、水分量 $0.05$ 重量%に調節した。次に無水コハク酸（新日本理化（株）製、商品名；リカシッドSA）を $280\text{g}$ 添加し、 $80^\circ\text{C}$ から $10^\circ\text{C}/\text{時間}$ で $120^\circ\text{C}$ まで昇温し、エステル化反応を終了した。得られたコハク酸モノグリセリド組成物について、 $120^\circ\text{C}$ 、 $15\text{Torr}$ 、水蒸気量 $1$ 重量%/時間（対コハク酸モノグリセリド）の条件で5時間水蒸気脱臭を行い、本発明のコハク酸モノグ

リセリド組成物を得た。分析の結果、(遊離の)コハク酸の量は0.9重量%であった。

#### 【0011】実施例4

モノグリセリド(花王(株)製、商品名;O-95)1000gを80℃で加熱溶解し、10Torrの減圧下で3時間脱水処理を行い、水分量0.04重量%に調節した。次に無水コハク酸(新日本理化(株)製、商品名;リカシッドSA)を280g添加し、80℃から10℃/時間で120℃まで昇温し、エステル化反応を終了した。得られたコハク酸モノグリセリド組成物について、120℃、5Torrを維持しながら窒素ガスを吹き込み、本発明のコハク酸モノグリセリド組成物を得た。分析の結果、(遊離の)コハク酸の量は0.8重量%であった。

#### 【0012】実施例5

モノグリセリド(花王(株)製、商品名;T-95)1000gを80℃で加熱溶解し、10Torrの減圧下で3時間脱水処理を行い、水分量0.04重量%に調節した。次に無水コハク酸(新日本理化(株)製、商品名;リカシッドSA)を280g添加し、80℃から10℃/時間で110℃まで昇温し、エステル化反応を終了した。得られたコハク酸モノグリセリド組成物を冷却固化し、300μm以下に粉碎し、粉碎物を5倍量の水で3回洗浄を行った後、乾燥し、本発明のコハク酸モノグリセリド組成物を得た。分析の結果、(遊離の)コハク酸の量は0.6重量%であった。

#### 【0013】比較例1

モノグリセリド(花王(株)製、商品名;O-95R)1000gを80℃で加熱溶解した。この水分量は0.3重量%であった。次に無水コハク酸(新日本理化(株)製、商\*  
コーヒーホワイトナーの配合

油相	油脂 硬化パームオレイン <sup>*1</sup> /硬化ナタネ <sup>*2</sup> (6/4)	24.0重量%
	乳化剤	0.3重量%
	脱脂粉乳	5.0重量%
水相	ガゼインナトリウム	5.0重量%
	リン酸2ナトリウム	0.5重量%
	リン酸3カリウム	0.1重量%
	水(水道水)	65.1重量%

【0017】\*1 硬化パームオレイン IV=52 40 【0018】

\*2 硬化ナタネ IV=80 【表2】

\*品名;リカシッドSA)を280g添加し、80℃から10℃/時間で110℃まで昇温し、エステル化反応を終了し、コハク酸モノグリセリド組成物を得た。このものの(遊離の)コハク酸の量は2.8重量%であった。

#### 【0014】比較例2

モノグリセリド(花王(株)製、商品名;T-95)1000gを80℃で加熱溶解した。この水分量は0.5重量%であった。次に無水コハク酸(新日本理化(株)製、商品名;リカシッドSA)を252g添加し、80℃から10℃/時間で120℃まで昇温し、エステル化反応を終了し、コハク酸モノグリセリド組成物を得た。このものの遊離のコハク酸の量は3.0重量%であった。

#### 【0015】実施例6

実施例1~5、比較例1~2で得られたコハク酸モノグリセリドを用いて、表1に示す配合および図1に示す製法でコーヒーホワイトナーを調製し、風味、酸味の官能検査と安定性評価を行った。結果を表2に示す。尚、コーヒーホワイトナーの官能検査は、以下のように行った。

20 【コーヒーホワイトナーの官能検査】20名のパネラーにより、コーヒーホワイトナーの風味、酸味の官能検査を行い、風味については、20名の中で風味良好と答えた人の数、酸味については、20名の中で酸味を感じると答えた人の数を示した。又、安定性評価は40℃で24時間保存し、乳化状態を観察し、製造直後と比較して変化が認めなければ合格とした。

#### 【0016】

#### 【表1】

## コーヒーホワイトナーの官能評価結果

使用コハク酸モノグリセリド組成物	風 味	酸 味	安定性
実施例1	15/20	1/20	合 格
実施例2	19/20	0/20	合 格
実施例3	18/20	0/20	合 格
実施例4	20/20	0/20	合 格
実施例5	19/20	0/20	合 格
比較例1	1/20	18/20	合 格
比較例2	2/20	18/20	合 格

## 【0019】実施例7

実施例1、3、5及び比較例2で得られたコハク酸モノグリセリド組成物を用いて、下記方法で食パンを製造し、その風味の官能検査を行った。結果を表3に示す。

(中種生地の調製) 中種配合材料(強力小麦粉1400重量部、イースト40重量部、イーストフード2重量部、水800重量部及び200 $\mu$ m以下に粉碎した各コハク酸モノグリセリド組成物6重量部)をボールに入れ、縦型ミキサー(10コート、フック、関東混合機(株)製)を用いて、その材料を混捏(低速2分、中高速1分)し、中種生地を調製した。中種生地の捏上温度は24℃とした。次に、得られた中種生地を温度27.5℃、相対湿度75%の条件下で4時間30分発酵させた(発酵最終品温: 29.5℃)。

(本捏生地の調製) 次に、この中種発酵生地に本捏配合材料(強力小麦粉600重量部、食塩40重量部、砂糖40重量部、脱脂粉乳40重量部、水500重量部)を添加し、得られた混合物を混捏(低速3分、中高速4分)した。その後、これにショートニング100重量部を添加し、得られた混合物を混捏(低速2分、中高速3分)して、本捏生地を得た(生地温度: 約27.5℃)。

(食パンの焼成) 次に、混捏でダメージを受けた生地を回復させるためにフロアタイムを27.5℃で20分とった。その後、該生地を分割し、各々450gとした。分割でダメージを受けた生地を回復させる為に、ベンチタイ

ムを室温で20分とり、その後、分割された生地をモルダーで整形した。次に、整形物をワンローフのパン型に入れ、温度37.5℃、相対湿度80%に設定したホイロに入れ、40分醗酵させた。このようにして調製したパン生地を210℃のオーブンで40分焼成し、食パンを得た。尚、食パンの官能評価(風味、食感)は、以下のように行った。

〔食パンの官能評価〕

20 風味; 20名のパネラーにより、その風味、酸味について総合的に官能評価し、20名の中で風味良好と答えた人の数を示した。

食感; 20名のパネラーの中で食パンが柔らかいと答えた人の数を示した。

【0020】

〔表3〕

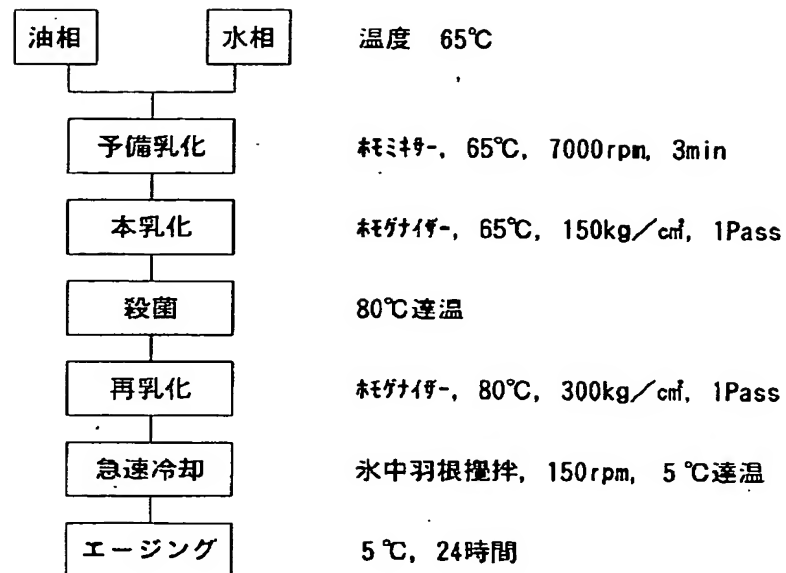
## 食パンの官能評価結果

使用コハク酸モノグリセリド組成物	風 味	食 感
実施例1	16/20	19/20
実施例3	20/20	18/20
実施例5	19/20	19/20
比較例2	1/20	18/20

【図面の簡単な説明】

30 【図1】 実施例で用いたコーヒーホワイトナーの製造方法を示す工程図である。

【図1】




---

フロントページの続き

(72) 発明者 西出 勤  
茨城県鹿島郡神栖町東深芝20 花王株式会  
社研究所内

(72) 発明者 徳永 達也  
茨城県鹿島郡神栖町東深芝20 花王株式会  
社研究所内